

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
C O 8 F 4/70	C O 8 F 4/70	4 J 0 1 1
C O 8 F 2/06	C O 8 F 2/06	4 J 1 0 0
C O 8 F 136/06	C O 8 F 136/06	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-32360 (P2003-32360)	(71) 出願人	000000206
(22) 出願日	平成15年2月10日 (2003.2.10)		宇部興産株式会社
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
		(72) 発明者	馬場 義南
			千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
		(72) 発明者	甲斐 義幸
			千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
		(72) 発明者	村上 真人
			千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
		Fターム (参考)	4J011 HA03 HB13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリブタジエン組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 1, 3-ブタジエンの重合による、ゲル含有量の少ないシス-1, 4重合体とシンジオタクチック-1, 2重合体からなる補強ポリブタジエンゴムの新規な製造方法を提供する。

【解決手段】 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合してシス-1, 4重合体を製造し、次いでこの重合系でシンジオタクチック-1, 2重合してシンジオタクチック-1, 2重合体を製造するポリブタジエン組成物の製造方法において、シス-1, 4重合の触媒が (a) コバルト化合物、(b) 周期律表第13族元素の有機金属化合物、及び (c) 水から得られる触媒であり、シンジオタクチック-1, 2重合の触媒が、イオウ化合物を含む触媒系であって、かつ、シス-1, 4重合体の分子量を (1) 非環状オレフィン (2) 環状非共役ジエン (3) 集積二重結合をもつ化合物、から選ばれる化合物で調節することを特徴とするポリブタジエン組成物の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 3-ブタジエンをシス-1, 4 重合してシス-1, 4 重合体を製造し、次いでこの重合系でシンジオタクチック-1, 2 重合してシンジオタクチック-1, 2 重合体を製造するポリブタジエン組成物の製造方法において、シス-1, 4 重合の触媒が (a) コバルト化合物、(b) 周期律表第 13 族元素の有機金属化合物、及び (c) 水から得られる触媒であり、シンジオタクチック-1, 2 重合の触媒が、イオウ化合物を含む触媒系であって、かつ、シス-1, 4 重合体の分子量を (1) 非環状オレフィン (2) 環状非共役ジエン (3) 集積二重結合をもつ化合物、から選ばれる化合物で調節することを特徴とするポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 2】

重合溶媒として芳香族化合物を用いないことを特徴とする請求項 1 に記載のポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 3】

(1) 非環状オレフィン (2) 環状非共役ジエン (3) 集積二重結合をもつ化合物、から選ばれる化合物を 2 種類以上併用して分子量を調節することを特徴とする請求項 1～2 に記載のポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 4】

非環状オレフィンが、1-オレフィンであることを特徴とする請求項 1～3 に記載のポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 5】

非環状オレフィンが、エチレンであることを特徴とする請求項 1～4 に記載のポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 6】

環状非共役ジエンが、1, 5-シクロオクタジエン、2, 5-ノルボルナジエンであることを特徴とする請求項 1～3 に記載のポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 7】

集積二重結合をもつ化合物が、アレン、または 1, 2-ブタジエンであることを特徴とする請求項 1～3 に記載のポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 8】

シス-1, 4 重合体の分子量を、1, 3-ブタジエン及び重合溶媒よりも低沸点の化合物で調節することを特徴とする請求項 1 に記載のポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 9】

該シス-1, 4 重合の触媒において、 $(B)/(C) = 0.7 \sim 5$ (モル比) であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 10】

該シンジオタクチック-1, 2 重合の触媒として、コバルト化合物、トリアルキルアルミニウム化合物、及びイオウ化合物を用いることを特徴とする請求項 1～9 に記載のポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 11】

該ポリブタジエン組成物が、(I) 沸騰 n-ヘキサン不溶分 1～30 重量%と (II) 沸騰 n-ヘキサン可溶分 99～70 重量%とからなる補強ポリブタジエンであることを特徴とする請求項 1～10 に記載のポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 12】

該ポリブタジエン組成物が、(I) シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンからなる沸騰 n-ヘキサン不溶分が 1～30 重量%と (II) 90%以上のシス構造を有するシス-1, 4-ポリブタジエンからなる沸騰 n-ヘキサン可溶分 99～70 重量%とからなる補強ポリブタジエンであることを特徴とする請求項 1～11 に記載のポリブタジエン組成物の製造方法。

【請求項 13】

請求項1～12に記載の方法で製造されたことを特徴とするポリブタジエン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、1, 3-ブタジエンの重合による、シス-1, 4重合体とシンジオタクチック-1, 2重合体からなる補強ポリブタジエンゴム（以下、VCRと略す）の新規な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

特公昭49-17666号（特許文献1）、特公昭49-17667号（特許文献2）には、VCRの製造方法として、不活性有機溶媒中で1, 3-ブタジエンを、水、可溶性コバルト化合物及び一般式 $AlR_n X_{3-n}$ で表せる有機アルミニウムクロライドから得られた触媒を用いてシス-1, 4重合し、次いでこの重合系に可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_3 で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック-1, 2重合触媒を存在させて1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック-1, 2重合する方法が知られている。

【0003】

また、特公昭62-171号公報（特許文献3）、特公昭63-36324号公報（特許文献4）、特公平2-37927号公報（特許文献5）、特公平2-38081号公報（特許文献6）、特公平3-63566号公報（特許文献7）などにはVCRの製造法として二硫化炭素の存在下又は不在下に1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合してVCRを製造したり、VCRを製造した後に1, 3-ブタジエンと二硫化炭素を分離・回収して二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンや不活性有機溶媒を循環させる方法などが記載されている。更に特公平4-48815号公報（特許文献8）には配合物のダイスウェル比が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な、引張応力と耐屈曲亀裂成長性に優れたVCRが記載されている。

【0004】

従来のVCRの製造方法では、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などの不活性有機溶媒で行われてきた。これらの溶媒を用いると重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーが必要であった。

【0005】

また、高沸点化合物を分子重量調節剤として用いる場合、分離回収して再利用することが経済上、製品物性上の理由から好ましいが、生成したポリマー溶液からの分離には多大なエネルギーを要する問題があった。

【0006】

特開2000-44633号公報（特許文献9）には、C4留分を主成分とする不活性有機溶媒中で1, 3-ブタジエンを、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、可溶性コバルト化合物及び水からなる触媒系を用いてシス-1, 4重合し、得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物、トリアルキルアルミニウム化合物及び二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック-1, 2重合触媒を存在させて、シンジオタクチック-1, 2重合して新規なVCRを製造する方法が提供されている。そして、得られたVCRは、沸騰n-ヘキサン不溶分が3～30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分97～70重量%とからなり、該沸騰n-ヘキサン不溶分が短繊維結晶の分散形態を有するシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンであり、該沸騰n-ヘキサン可溶分のシス構造が90%以上のシス-1, 4-ポリブタジエンからなるVCR組成物であることが開示されている。

【0007】

しかしながら、1, 3-ブタジエンの重合においては生成ポリマー中に二重結合を含むため、特に芳香族溶媒を含有しない場合はゲルが生成しやすい。また、常圧重合で行う場合は、1, 3-ブタジエンの沸点が低いため重合を低温度で行う必要があり、触媒系によっては重合活性が低い場合があり、改良が望まれている。

【0008】

【特許文献1】

特公昭49-17666号公報

【特許文献2】

特公昭49-17667号

【特許文献3】

特公昭62-171号公報

【特許文献4】

特公昭63-36324号公報

【特許文献5】

特公平2-37927号公報

【特許文献6】

特公平2-38081号公報

【特許文献7】

特公平3-63566号公報

【特許文献8】

特公平4-48815号公報

【特許文献9】

特開2000-44633号公報

【0009】

【発明の解決しようとする課題】

本発明は、1, 3-ブタジエンの重合による、ゲル含有量の少ないシス-1, 4重合体とシンジオタクチック-1, 2重合体からなる補強ポリブタジエンゴム（以下、VCRと略す）の新規な製造方法を提供するものである。

【0010】

【課題解決のための手段】

本発明は、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、次いでこの重合系でシンジオタクチック-1, 2重合するポリブタジエン組成物の製造方法において、シス-1, 4重合の触媒が（a）コバルト化合物、（b）周期律表第13族元素の有機金属化合物、及び（c）水から得られる触媒であり、シンジオタクチック-1, 2重合の触媒が、イオウ化合物を含む触媒系であって、かつ、シス-1, 4重合体の分子量を（1）非環状オレフィン（2）環状非共役ジエン（3）集積二重結合をもつ化合物、から選ばれる化合物で調節することを特徴とするポリブタジエン組成物の製造方法に関する。

【0011】

また、本発明は、重合溶媒として芳香族化合物を用いないことを特徴とする上記のポリブタジエン組成物の製造方法に関する。

【0012】

また、本発明は、（1）非環状オレフィン（2）環状非共役ジエン（3）集積二重結合をもつ化合物、から選ばれる化合物を2種類以上併用して分子量を調節することを特徴とする上記のポリブタジエン組成物の製造方法に関する。

【0013】

また、本発明は、非環状オレフィンが、1-オレフィン、特にエチレンであることを特徴とする上記のポリブタジエン組成物の製造方法に関する。

【0014】

また、本発明は、環状非共役ジエンが、1, 5-シクロオクタジエン、2, 5-ノルボルナジエンであることを特徴とする上記のポリブタジエン組成物の製造方法に関する。

【0015】

また、本発明は、集積二重結合をもつ化合物が、アレン、または1, 2-ブタジエンであることを特徴とする上記のポリブタジエン組成物の製造方法に関する。

【0016】

また、本発明は、シス-1, 4重合体の分子量を、1, 3-ブタジエン及び重合溶媒よりも低沸点の化合物で調節することを特徴とする上記のポリブタジエン組成物の製造方法に関する。

【0017】

また、本発明は、該シス-1, 4重合の触媒において $(B)/(C) = 0.7 \sim 5$ (モル比) であることを特徴とする上記のポリブタジエン組成物の製造方法に関する。

【0018】

また、本発明は、該シンジオタクチック-1, 2重合の触媒として、コバルト化合物、トリアルキルアルミニウム化合物、及びイオウ化合物を用いることを特徴とする上記のポリブタジエン組成物の製造方法に関する。

【0019】

また、本発明は、該ポリブタジエン組成物が、(I) シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンからなる沸騰n-ヘキサン不溶分が1~30重量%と(I I) 90%以上のシス構造を有するシス-1, 4-ポリブタジエンからなる沸騰n-ヘキサン可溶分99~70重量%とからなる補強ポリブタジエンであることを特徴とする上記のポリブタジエン組成物の製造方法に関する。

【0020】

また、本発明は、上記の方法で製造されたことを特徴とするポリブタジエン組成物に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明のポリブタジエンの製造に用いられる溶媒としては、n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の直鎖状脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のC4留分のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒が挙げられる。単独で用いてもよく、また、混合して用いてもよい。中でも、シクロヘキサンを含有する溶媒が好ましく用いられる。特に、シクロヘキサン並びにシス-2-ブテン及びトランス-2-ブテンなどのC4留分との混合物などが好適に用いられる。

【0022】

シス-1, 4重合の触媒で用いられる(a)成分のコバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスアセチルアセトネートやトリアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアルキルフォスフィン錯体、トリアルキルフォスフィン錯体、ビリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体等が挙げられる。

【0023】

本発明における触媒系の(b)成分である周期律表第13族元素の有機金属化合物としては、例えば、有機アルミニウム等が用いられる。これらの化合物の内では、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムプロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキプロマイド、アルキルアルミニウムジクロライド等である。

【0024】

具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0025】

さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウム

ハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。

【0026】

これらの有機アルミニウム化合物は、二種類以上併用することができる。特に有機アルミニウム成分中のハロゲン原子(X)と、アルミニウム原子との比(X/A1)が0.1~0.9の範囲となるように組み合わせることが好ましい。

【0027】

(a)成分のコバルト化合物の使用量は、ブタジエン1モルに対し、通常、コバルト化合物が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲である。

【0028】

(a)成分と(b)成分とのモル比(b)/(a)は、好ましくは0.1~5000、より好ましくは1~2000である。

【0029】

(b)成分と(c)成分とのモル比(b)/(c)は、好ましくは0.7~5であり、特に好ましくは0.8~4であり、さらに特に好ましくは1~3である。

【0030】

触媒成分の添加順序は特に制限はないが、不活性溶媒中で(b)成分と(c)成分とを混合熟成して用いることが好ましい。

【0031】

熟成条件としては、不活性溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在に(b)成分と(c)成分を混合する。熟成温度は-50~80℃、好ましくは-10~50℃であり、熟成時間は0.01~24時間、好ましくは0.05~5時間である。

【0032】

本発明における1, 3-ブタジエン及び重合溶媒よりも低沸点の化合物としては、水素、1-オレフィン、1, 2-ジオレフィンが挙げられる。

【0033】

本発明における1, 3-ブタジエン及び重合溶媒よりも低沸点の化合物の具体例としては、水素、(沸点-253℃)、エチレン(沸点-104℃)、プロピレン(沸点-48℃)、1-ブテン(沸点-6.3℃)、イソブテン(沸点-7℃)、アレン(沸点-34℃)等が挙げられるが、中でもエチレンが好ましい。

【0034】

1, 3-ブタジエン及び重合溶媒よりも低沸点の化合物の添加量に特に制限はなく、所望の分子量を達成するのに必要なだけ添加するのが好ましく、溶媒として用いることも可能である。

【0035】

重合温度は-30~100℃の範囲が好ましく、30~80℃の範囲が特に好ましい。重合時間は10分~12時間の範囲が好ましく、20分~6時間が特に好ましい。また、重合圧は、常圧又は10気圧(ゲージ圧)程度までの加圧下に行われる。

【0036】

シス-1, 4重合後のポリマー濃度は5~26重量%となるように行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて溶液を攪拌混合して行う。重合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号に記載された装置を用いることができる。

【0037】

又重合時のゲルの生成を更に抑制するために公知のゲル化防止剤を使用することができる。シス-1, 4-構造含有率は一般に90%以上、特に95%以上で、ムーニー粘度(ML1+4, 100℃, 以下、MLと略す)10~130、好ましくは15~80であり、実質的にゲル分を含有しない。

【0038】

前記の如くして得られたシス-1, 4重合反応混合物に、必要に応じて1, 3-ブタジエンを追加添加することができる。次いでこの重合系でシンジオタクチック-1, 2重合する。シンジオタクチック-1, 2重合の触媒として、イオウ化合物を含む触媒系を用いる。

【0039】

シンジオタクチック-1, 2重合の触媒としては、トリアルキルアルミニウム化合物、イオウ化合物、及び、必要に応じてコバルト化合物からなる触媒系が用いられる。

【0040】

イオウ化合物としては、二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル、キサントゲン酸化合物などが挙げられる。中でも、二硫化炭素が好ましい。

トリアルキルアルミニウム化合物、及び、コバルト化合物としては、前記シス-1, 4重合で用いた化合物が挙げられる。

【0041】

トリアルキルアルミニウム化合物は1, 3-ブタジエン1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5〜5.0ミリモルが好ましい。イオウ化合物は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。イオウ化合物の濃度は2.0ミリモル/L以下、特に好ましくは0.01〜1.0ミリモル/Lである。

【0042】

1, 2重合する温度は0℃〜100℃、好ましくは10〜100℃、更に好ましくは20〜100℃である。1, 2重合する際の重合系には前記のシス重合液100重量部当たり1〜50重量部、好ましくは1〜20重量部の1, 3-ブタジエンを添加することで1, 2重合時の1, 2-ポリブタジエンの収量を増大させることができる。重合時間(平均滞留時間)は10分〜2時間の範囲が好ましい。1, 2重合後のポリマー濃度は9〜29重量%となるように1, 2重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて重合溶液を攪拌混合して行う。1, 2重合に用いる重合槽としては1, 2重合中に更に高粘度となり、ポリマーが付着しやすいので高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

【0043】

重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤の代表としてはフェニル系の2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、リン系のトリノニルフェニルフォスファイト(TNP)、硫黄系のジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート(TPL)などが挙げられる。単独でも2種以上組み合わせ用いてもよく、老化防止剤の添加はVCR100重量部に対して0.001〜5重量部である。

【0044】

次に重合停止剤を重合系に加えて停止する。例えば重合反応終了後、重合停止槽に供給し、この重合溶液にメタノール、エタノールなどのアルコール、水などの極性溶媒を大量に投入する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合溶液に導入する方法などの、それ自体公知の方法である。

【0045】

次いで、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行って生成したVCRを分離、洗浄、乾燥する。

【0046】

このようにして得られたVCRは、(I)沸騰n-ヘキサン不溶分(H. I.) 1〜30重量%と(II)沸騰n-ヘキサン可溶分99〜70重量%とからなるが、沸騰n-ヘキサン可溶分はマイクロ構造が90%以上のシス-1, 4-ポリブタジエンであることが好ましい。沸騰n-ヘキサン不溶分の融点は180〜215℃が好ましい。VCRの100℃におけるMLは20〜150、好ましくは25〜100である。VCR中に分散したシン

ジオタクテック-1, 2 ポリブタジエンはシス-1, 4-ポリブタジエンマトリックス中に微細な結晶として均一に分散している。

【0047】

本発明により得られるVCRは単独または他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤その他通常の配合剤を加えて加硫し、トレッド、サイウォール、ステイフナー、ビードフィラー、インナーライナー、カーカスなどタイヤ用として、あるいは、ホース、ベルト、その他の各種工業用品等、機械的特性及び耐摩耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、プラスチックの改質剤として使用することもできる。

【0048】

【実施例】

マイクロ構造は、赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス-1, 4構造は 740 cm^{-1} 、トランス-1, 4構造は 967 cm^{-1} 、1, 2-構造は 910 cm^{-1} の吸収強度比からマイクロ構造を算出した。

【0049】

ムーニー粘度 (ML_{1+4}) は、JIS K6300に準拠して測定した。

【0050】

トルエン溶液粘度 (T_{cp}) は、ポリマー2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液 (JIS Z8809) を用い、キャノンフエンスケ粘度計No. 400を使用して、25℃で測定した。

【0051】

沸騰n-ヘキサン不溶分 (H. I.) は、ソックスレー抽出器を用い、円筒ろ紙に入れた2gのポリマーを、200mlのn-ヘキサンで4時間沸騰抽出して得られる残部の重量%として計算した。

【0052】

η_{sp}/C は、沸騰n-ヘキサン不溶分の0.2g/dlテトラリン溶液を用い、ウッペローデ粘度計No. 50を用いて135℃における還元粘度として求めた。

【0053】

沸騰n-ヘキサン不溶分の融点及び融解熱量は、DSCチャートのピークトップ温度並びにピーク面積から求めた。

【0054】

実施例1

(1) シス-1, 4成分の製造

内容量1.5Lのオートクレープの内部を窒素置換し、シクロヘキサン210ml、2-ブテン265ml及び1, 3-ブタジエン230mlからなる溶液を仕込み、水濃度が52mg/Lとなるように水を添加した後、さらに、二硫化炭素を24mg/L、1, 5-シクロオクタジエンを12.8mmol/Lになるように添加し、毎分700回転で30分間攪拌した。5分後、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) のシクロヘキサン溶液 (1mol/L) 2.3mlを添加してさらに5分間攪拌した。溶液の温度を58℃とした後、オクチル酸コバルト ($Co(Oct)_2$) のシクロヘキサン溶液 (1mmol/L) 6.3mlを添加して重合を開始し、70℃で20分重合を行った。

(2) シンジオ-1, 2成分の製造

次に、トリエチルアルミニウム (TEA) のシクロヘキサン溶液 (1mol/L) 3.6mlを添加し、引き続きオクチル酸コバルト ($Co(Oct)_2$) のトルエン溶液 (0.05mol/L) 0.7mlを添加し、さらに60℃で20分重合させた。老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液5mLを添加し、重合を停止した。オートクレープ内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを50℃で6時間真空乾燥した。重合結果を表2に示した。

【0055】

実施例2

(1) シス-1, 4成分の製造

内容量1, 5Lのオートクレープの内部を窒素置換し、シクロヘキサン210ml、2-ブテン265ml及び1, 3-ブタジエン230mlからなる溶液を仕込み、水濃度が52mg/Lとなるように水を添加した後、さらに、二硫化炭素を24mg/L、1, 5-シクロオクタジエンを9.2mmol/Lになるように添加し、毎分700回転で30分間攪拌した。溶液の温度を25℃とした後、エチレンを0.5Kg/cm²圧入し、5分後、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) のシクロヘキサン溶液 (1mol/L) 2.3mlを添加してさらに5分間攪拌した。溶液の温度を58℃とした後、オクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) のシクロヘキサン溶液 (1mmol/L) 6.3mlを添加して重合を開始し、70℃で20分重合を行った。

(2) シンジオ-1, 2成分の製造

次いで、実施例1におけるシンジオ-1, 2成分の製造と同様に重合を行った。重合結果を表2に示した。

【0056】

実施例3

(1) シス-1, 4成分の製造

1, 5-シクロオクタジエンを3.7mmol/Lになるように添加し、エチレンを1.25Kg/cm²圧入したほかは実施例2と同様に重合を行った。

(2) シンジオ-1, 2成分の製造

次いで、実施例1におけるシンジオ-1, 2成分の製造と同様に重合を行った。重合結果を表2に示した。

【0057】

実施例4

(1) シス-1, 4成分の製造

1, 5-シクロオクタジエンを添加せず、エチレンを1.75Kg/cm²圧入したほかは実施例2と同様に重合を行った。

(2) シンジオ-1, 2成分の製造

次いで、実施例1におけるシンジオ-1, 2成分の製造と同様に重合を行った。重合結果を表2に示した。

【0058】

実施例5

(1) シス-1, 4成分の製造

実施例1と同様に重合を行った。

(2) シンジオ-1, 2成分の製造

次に、トリエチルアルミニウム (TEA) のシクロヘキサン溶液 (1mol/L) 3.6mlを添加し、水20mgを添加した後、引き続きオクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) のトルエン溶液 (0.05mol/L) 0.7mlを添加し、さらに60℃で20分重合させた。老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液5mLを添加し、重合を停止した。オートクレープ内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを50℃で6時間真空乾燥した。重合結果を表2に示した。

【0059】

実施例6

(1) シス-1, 4成分の製造

実施例2と同様に重合を行った。

(2) シンジオ-1, 2成分の製造

次いで、実施例5におけるシンジオ-1, 2成分の製造と同様に重合を行った。重合結果を表2に示した。

【0060】

実施例7

(1) シス - 1, 4 成分の製造

実施例 3 と同様に重合を行った。

(2) シンジオ - 1, 2 成分の製造

次いで、実施例 5 におけるシンジオ - 1, 2 成分の製造と同様に重合を行った。重合結果を表 2 に示した。

【0061】

実施例 8

(1) シス - 1, 4 成分の製造

実施例 4 と同様に重合を行った。

(2) シンジオ - 1, 2 成分の製造

次いで、実施例 5 におけるシンジオ - 1, 2 成分の製造と同様に重合を行った。重合結果を表 2 に示した。

【0062】

実施例 9

(1) シス - 1, 4 成分の製造

実施例 1 と同様に重合を行った。

(2) シンジオ - 1, 2 成分の製造

次に、トリエチルアルミニウム (TEA) のシクロヘキサン溶液 (1 mol/L) 3.6 ml を添加し、1, 3-ブタジエン 110 ml を添加した後、引き続きオクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) のトルエン溶液 (0.05 mol/L) 0.7 ml を添加し、さらに 60℃ で 20 分重合させた。老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液 5 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 50℃ で 6 時間真空乾燥した。重合結果を表 2 に示した。

【0063】

実施例 10

(1) シス - 1, 4 成分の製造

実施例 2 と同様に重合を行った。

(2) シンジオ - 1, 2 成分の製造

次いで、実施例 9 におけるシンジオ - 1, 2 成分の製造と同様に重合を行った。重合結果を表 2 に示した。

【0064】

実施例 11

(1) シス - 1, 4 成分の製造

実施例 3 と同様に重合を行った。

(2) シンジオ - 1, 2 成分の製造

次いで、実施例 9 におけるシンジオ - 1, 2 成分の製造と同様に重合を行った。重合結果を表 2 に示した。

【0065】

実施例 12

(1) シス - 1, 4 成分の製造

実施例 4 と同様に重合を行った。

(2) シンジオ - 1, 2 成分の製造

次いで、実施例 9 におけるシンジオ - 1, 2 成分の製造と同様に重合を行った。重合結果を表 2 に示した。

【0066】

実施例 13

(1) シス - 1, 4 成分の製造

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン 90 ml、2-ブテン 370 ml 及び 1, 3-ブタジエン 240 ml からなる溶液を仕込み、水濃度が 67

mg/Lとなるように水を添加した後、さらに、二酸化炭素を25mg/L、1, 5-シクロオクタジエンを10mmol/Lになるように添加し、毎分700回転で30分間攪拌した。5分後、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)のシクロヘキサン溶液(1mol/L)1.6ml、トリエチルアルミニウム(TEA)のシクロヘキサン溶液(1mol/L)0.8mlを添加してさらに5分間攪拌した。溶液の温度を58℃とした後、オクチル酸コバルト(Co(Oct)₂)のシクロヘキサン溶液(5mmol/L)1.8mlを添加して重合を開始し、70℃で15分重合を行った。

(2) シンジオ-1, 2成分の製造

次に、トリエチルアルミニウム(TEA)のシクロヘキサン溶液(1mol/L)3.0mlを添加し、引き続き水31mg、1, 3-ブタジエン140ml、オクチル酸コバルト(Co(Oct)₂)のトルエン溶液(0.05mol/L)0.7mlを添加し、さらに65℃で15分重合させた。老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン(1/1)溶液5mLを添加し、重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを50℃で6時間真空乾燥した。重合結果を表4に示した。

【0067】

実施例14

(1) シス-1, 4成分の製造

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を空素置換し、シクロヘキサン90ml、2-ブテン370ml及び1, 3-ブタジエン240mlからなる溶液を仕込み、水濃度が67mg/Lとなるように水を添加した後、さらに、二酸化炭素を25mg/L、1, 5-シクロオクタジエンを5mmol/Lになるように添加し、毎分700回転で30分間攪拌した。溶液の温度を25℃とした後、エチレンを0.75Kg/cm²圧入し、5分後、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)のシクロヘキサン溶液(1mol/L)1.6ml、トリエチルアルミニウム(TEA)のシクロヘキサン溶液(1mol/L)0.8mlを添加してさらに5分間攪拌した。溶液の温度を58℃とした後、オクチル酸コバルト(Co(Oct)₂)のシクロヘキサン溶液(5mmol/L)1.8mlを添加して重合を開始し、70℃で15分重合を行った。

(2) シンジオ-1, 2成分の製造

次いで、実施例13におけるシンジオ-1, 2成分の製造と同様に重合を行った。重合結果を表4に示した。

【0068】

実施例15

(1) シス-1, 4成分の製造

1, 5-シクロオクタジエンを添加せず、エチレンを1.5Kg/cm²圧入したほかは実施例13と同様に重合を行った。

(2) シンジオ-1, 2成分の製造

次いで、実施例13におけるシンジオ-1, 2成分の製造と同様に重合を行った。重合結果を表4に示した。

【0069】

実施例16

シンジオ-1, 2成分の製造において、オクチル酸コバルト(Co(Oct)₂)のトルエン溶液(0.05mol/L)添加量を1.1mlに増加させた以外は、実施例14と同様に重合を行った。重合結果を表4に示した。

【0070】

実施例17

二酸化炭素濃度を30mg/Lに増加させ、シンジオ-1, 2成分の製造における重合温度を60℃に下げた以外は、実施例14と同様に重合を行った。重合結果を表4に示した。

【0071】

実施例 18

(1) シス - 1, 4 成分の製造

内容量 1. 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン 210 ml、2-ブテン 265 ml 及び 1, 3-ブタジエン 230 ml からなる溶液を仕込み、水濃度が 52 mg/L となるように水を添加した後、さらに、二硫化炭素を 25 mg/L、2, 5-ノルボルナジエン (NBD) を 0. 6 mmol/L になるように添加し、毎分 700 回転で 30 分間攪拌した。溶液の温度を 25℃ とした後、エチレンを 0. 75 Kg/cm² 圧入し、5 分後、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) のシクロヘキサン溶液 (1 mol/L) 2. 3 ml を添加してさらに 5 分間攪拌した。溶液の温度を 58℃ とした後、オクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) のシクロヘキサン溶液 (1 mmol/L) 6. 3 ml を添加して重合を開始し、70℃ で 20 分重合を行った。

(2) シンジオ - 1, 2 成分の製造

次に、トリエチルアルミニウム (TEA) のシクロヘキサン溶液 (1 mol/L) 3. 6 ml を添加し、1, 3-ブタジエン 110 ml を添加した後、引き続きオクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) のトルエン溶液 (0. 05 mol/L) 0. 7 ml を添加し、さらに 60℃ で 20 分重合させた。老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液 5 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 50℃ で 6 時間真空乾燥した。重合結果を表 6 に示した。

[0072]

実施例 19

(1) シス - 1, 4 成分の製造

内容量 1. 5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン 190 ml、2-ブテン 240 ml 及び 1, 3-ブタジエン 320 ml からなる溶液を仕込み、水濃度が 38 mg/L となるように水を添加した後、さらに、二硫化炭素を 25 mg/L、1, 2-プロパジエン (アレノ) を 3 mmol/L になるように添加し、毎分 700 回転で 30 分間攪拌した。溶液の温度を 25℃ とした後、エチレンを 1. 0 Kg/cm² 圧入し、5 分後、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) のシクロヘキサン溶液 (1 mol/L) 2. 4 ml を添加してさらに 5 分間攪拌した。オクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) のシクロヘキサン溶液 (1 mmol/L) 5. 3 ml を添加して重合を開始し、60℃ で 30 分重合を行った。

(2) シンジオ - 1, 2 成分の製造

次に、トリエチルアルミニウム (TEA) のシクロヘキサン溶液 (1 mol/L) 3. 8 ml を添加し、引き続き水 3. 4 mg、1, 3-ブタジエン 50 ml、オクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) のトルエン溶液 (0. 05 mol/L) 0. 75 ml を添加し、さらに 60℃ で 15 分重合させた。老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液 5 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 50℃ で 6 時間真空乾燥した。重合結果を表 6 に示した。

[0073]

実施例 20

エチレンを 0. 8 Kg/cm² 圧入した他は、実施例 19 と同様に重合を行った。重合結果を表 6 に示した。

[0074]

実施例 21

1, 2-プロパジエン (アレノ) の代わりに、1, 2-ブタジエン (BD) を 4 mmol/L となるように添加した他は、実施例 19 と同様に重合を行った。重合結果を表 6 に示した。

[0075]

実施例 22

エチレンを0.8 Kg/cm² 圧入した他は、実施例21と同様に重合を行った。重合結果を表6に示した。

[0076]

【表1】

実施例	1, 4重合条件		1, 2重合条件		収量
	エチレン Kg/cm ²	1, 5-COD mM	追加ブタジエン ml	水 mg	
1	0	12.8	0	0	122
2	0.5	9.2	0	0	124
3	1.25	3.7	0	0	120
4	1.75	0	0	0	122
5	0	12.8	0	20	122
6	0.5	9.2	0	20	124
7	1.25	3.7	0	20	123
8	1.75	0	0	20	126
9	0	12.8	110	0	122
10	0.5	9.2	110	0	119
11	1.25	3.7	110	0	121
12	1.75	0	110	0	122

1,4重合条件:モノマー溶液700ml、Bd/CHx/C4=30/35/35、CS2 24mg/L、
[DEAC]=3.3mmol/L、[H2O]=2.9mmol/L、オクチル酸コバルト 0.009mmol/L、
重合温度 70°C、重合時間 20分

1,2重合条件:TEA 5mmol/L、オクチル酸コバルト 0.05mmol/L、重合温度
60°C、重合時間 20分

[0077]

【表2】

実施例	ポリマー物性				
	H. I. %	η_{sp}/C	融点 °C	融解熱量 J/g	ML
1	2.3	1.40	198.9	1.1	36
2	2.6	1.40	199.0	1.4	38
3	2.7	1.38	198.9	1.7	39
4	2.7	1.37	198.8	1.8	37
5	5.9	1.51	198.7	4.1	42
6	5.7	1.49	198.5	4.0	39
7	6.1	1.47	198.3	4.4	43
8	6.0	1.44	198.4	4.3	41
9	4.3	1.48	199.1	3.5	38
10	4.6	1.45	198.8	3.7	36
11	4.8	1.44	199.7	4.0	37
12	4.7	1.43	199.0	3.9	35

【0078】

【表3】

実施例	1, 4重合条件		1, 2重合条件			収量 g/L
	エチレン Kg/cm ²	1, 5-COD mM	CS ₂ mg/L	Co(Oct) ₂ mmol	重合温度 °C	
13	0	10	25	0.035	65	148
14	0.75	5	25	0.035	65	147
15	1.5	0	25	0.035	65	147
16	0.75	5	25	0.053	65	154
17	0.75	5	30	0.053	60	133

1,4重合条件: モノマー溶液700ml、Bd/CHx/C4=33/16/51、DEAC 2.3mmol/L、TEA 1.1mmol/L、水 3.7mmol/L、オクチル酸コバルト 0.013mmol/L、重合温度 70°C、重合時間 15分

1,2重合条件: TEA 4.2mmol/L、追加水 31mg、追加ブタジエン 140ml、重合時

【0079】

【表4】

実施例	ポリマー物性					
	H. I.	η_{sp}/C	融点	融解熱量	ML	ゲル含量
	%		°C	J/g		%
13	10.3	1.66	200.0	8.1	50	0.008
14	10.5	1.62	199.8	8.3	48	0.008
15	10.6	1.59	199.7	8.5	47	0.008
16	14.2	1.51	200.7	11.3	59	0.010
17	16.7	1.72	201.2	13.8	73	0.005

[0080]

実施例	1, 4重合条件			1, 2重合条件			収量
	エチレン	分子量	添加量	CS ₂	Co(Oct) ₂	重合温度	
	Kg/cm ²	調節剤	mM	mg/L	mmol	°C	
18	0.75	2, 5-NBD	0.6	25	0.035	60	105

1,4重合条件:モノマー溶液700ml、Bd/CHx/C4=30/35/35、[DEAC]=3.3mmol/L、
 [H₂O]=2.9mmol/L、オクチル酸コバルト 0.009mmol/L、重合温度 70°C、重合時間 20
 分
 1,2重合条件:TEA 5mmol/L、追加1,3-ブタジエン 110ml、重合温度 60°C、重合時間 20分

19	1	アレン	3	25	0.038	60	133
20	0.8	アレン	3	25	0.038	60	140
21	1	1, 2-BD	4	25	0.038	60	135
22	0.8	1, 2-BD	4	25	0.038	60	141

1,4重合条件:モノマー溶液750ml、Bd/CHx/C4=40/30/30、DEAC 3.2mmol/L、水
 2.1mmol/L、オクチル酸コバルト 0.007mmol/L、重合温度 60°C、重合時間 30分
 1,2重合条件:TEA 5mmol/L、追加水 34mg、追加1,3-ブタジエン 50ml、重合時間 15
 分

[0081]

[表5]

実施例	ポリマー物性					
	H. I.	η_{sp}/C	融点	融解熱量	ML	ゲル含量
	%		°C	J/g		%
18	5.4	1.47	199.0	4.1	40	0.006
19	10.8	1.63	200.2	9.1	58	0.011
20	9.3	1.58	199.5	7.7	63	0.010
21	10.1	1.61	199.8	8.4	55	0.009
22	8.9	1.56	199.3	7.3	61	0.011

【0082】

【発明の効果】

非芳香族炭化水素溶媒中で1, 3-ブタジエンを重合して得られる、ゲル含有量の少ないシス-1, 4重合体とシンジオタクチック-1, 2重合体からなる補強ポリブタジエンゴムの新規な製造方法を提供する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AA02Q AR16Q AS02P AS11Q CA04 CA15 CA16 DA09 DA22 DA24
DA40 FA09 FA19 FA30 FA39 JA29
4J128 AA01 AB00 AC47 BA00A BA01B BB00A BB01B BC15B BC16B BC17B
BC19B BC27B CA32C CA48C CB81C EA02 EB13 EC01 ED01 ED06
ED09 EF01 EF02 FA02 FA09 GA04 GA12 GA19 GA22